

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018333

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-431009
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月25日
Date of Application:

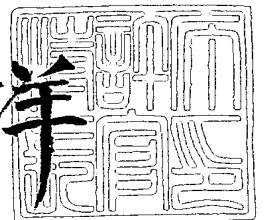
出願番号 特願2003-431009
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-431009]

出願人 日産自動車株式会社
Applicant(s):

2005年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-02627
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C12P 7/64
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 白鳥 一幸
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 菅 克雄
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 中村 雅紀
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 若松 広憲
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 安田 博文
【特許出願人】
 【識別番号】 000003997
 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
 【電話番号】 03-3504-3075
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 俊雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001982
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9707400

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

同一の基材上に、貴金属と助触媒成分である金属化合物とを含有する複合微粒子が担持され、前記貴金属の一部又は全部が、金属化合物の一部又は全部が還元された金属の状態に接するか、あるいは、前記貴金属の一部又は全部が、金属化合物の酸化物の状態に接するかの少なくともいずれかの状態であることを特徴とする高耐熱性触媒。

【請求項 2】

前記一部又は全部が還元された金属の状態に接する金属化合物は、遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 3】

前記一部又は全部が酸化物の状態に接する金属化合物は、希土類元素化合物または Zr を含む化合物のいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 4】

前記基材は、多孔質酸化物から形成され、前記多孔質酸化物の表面又は内部に前記複合微粒子を担持していることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 5】

前記多孔質酸化物は、アルミナ、酸化セリウム、酸化チタン、ジルコニア及びシリカの中から選択される少なくとも一種以上から形成されることを特徴とする請求項 4 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 6】

前記貴金属は、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Auの中から選択される少なくとも一種以上の金属であることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 7】

前記遷移金属化合物中の遷移金属は、Fe、Co、Ni、Cu、Ti、Wの中から選択される少なくとも一種以上の金属であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高耐熱性触媒。

【請求項 8】

逆ミセル法を用いて調整したミセル内部に少なくとも一種以上の貴金属塩水溶液と、少なくとも一種以上の助触媒成分である金属塩水溶液とを同時に存在させる逆ミセル溶液調整工程と、

前記ミセル内部に、貴金属と助触媒成分である金属化合物との複合微粒子を形成する複合微粒子形成工程と、

前記複合微粒子を基材上に担持する担持工程と、を含むことを特徴とする高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 9】

前記複合微粒子形成工程は、前記ミセル内部の貴金属塩水溶液と遷移金属塩水溶液とを還元剤を用いて同時に還元して前記複合微粒子を形成するものであることを特徴とする請求項 8 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 10】

前記担持工程は、前記基材を形成する多孔質酸化物の前駆体となるアルコキシドの加水分解物を前記ミセル内部に混合し、得られた混合物を焼成した後、前記多孔質酸化物の表面又は内部に前記複合微粒子を担持することを特徴とする請求項 8 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 11】

前記担持工程は、前記基材を形成する多孔質酸化物の前駆体塩水溶液と多孔質酸化物の前駆体塩を水酸化物として沈殿又は不溶化させる沈殿剤又は不溶化剤を前記ミセル内部に混合し、その後、焼成して、多孔質酸化物の表面又は内部に前記複合微粒子を担持することを特徴とする請求項 8 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 12】

前記担持工程は、前記基材を形成する多孔質酸化物粉末を、前記複合微粒子をミセル内

に含む逆ミセル溶液中に分散した後焼成し、多孔質酸化物の表面又は内部に前記複合微粒子を担持することを特徴とする請求項 8 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 13】

前記貴金属塩水溶液として、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuの中から選択される少なくとも一種以上を含有する貴金属塩水溶液を使用することを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 14】

前記助触媒成分である金属化合物として、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zr、La、Ti、Wの中から選択される少なくとも一種以上の金属を含有する化合物を使用することを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【請求項 15】

前記基材を形成する多孔質酸化物として、アルミナ、酸化セリウム、酸化チタン、ジルコニア及びシリカの中から選択される少なくとも一種以上の酸化物を使用することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか1項に記載の高耐熱性触媒の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高耐熱性触媒及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車に搭載されて排ガスを浄化する排ガス浄化触媒などの触媒として適用可能な高耐熱性触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境意識の高まりに伴い、自動車等の排ガス規制が強化されており、エンジンシステムを改善すると同時に、排ガスを浄化する排ガス浄化触媒の性能向上を図る研究が各種行われている。通常、排ガス浄化触媒は、アルミナ (Al_2O_3) 等の基材表面に、白金 (Pt) やパラジウム (Pd) 等の貴金属粒子を担持した構成を有しており、排ガス中に含まれる未燃焼炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO) 等の有害なガスを貴金属で酸化し、無害な水やガスに変換している。触媒活性成分である貴金属は、非常に高価であると共に資源の枯渇が懸念されている元素であるため、多量の貴金属の使用が困難となりつつある。そこで、貴金属粒子を微粒子化して表面積を拡大し、排ガスと貴金属との接触面積を増大して貴金属の使用量を低減する試みや、貴金属以外の金属粒子を助触媒成分として基材に担持する試みがなされている。

【0003】

貴金属の微粒子化技術として、逆ミセル法(マイクロエマルジョン)がある。逆ミセル法とは、有機溶媒中に、界面活性剤と、触媒活性成分である貴金属元素等を含む水溶液と、を混合し、有機溶媒中に、界面活性剤が集合して形成されたミセルを多数分散し、ミセル内部に貴金属元素等を含む水溶液を含有したエマルジョンを使用し、貴金属を沈殿、還元あるいは不溶化するなどして、貴金属をミセル内部で析出させるものである。

【0004】

また、逆ミセル法を用いて貴金属粒子を微粒子化すると共に、貴金属よりも低価格であり酸素吸蔵能等の助触媒成分としての効果を有する金属粒子を微粒子化して、貴金属微粒子と助触媒成分である金属粒子とを基材上に担持する方法が開示されている(特許文献1参照)。本方法によれば、逆ミセル法により微粒子化した後、貴金属粒子又は金属粒子のいずれかを含浸法により担持するか、又は、貴金属粒子及び金属粒子の各々を還元又は水酸化物とした状態で互いに混合して基材に担持している。

【特許文献1】特開2000-42411号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述した方法では、貴金属粒子と助触媒成分である金属粒子とが複合微粒子を形成し難いため、両者の接触面積が減少してしまい、金属元素の助触媒成分の効果を十分に発揮することができなかった。このため、貴金属粒子の使用量を減らした分、触媒活性が低下していた。

【0006】

特に、貴金属粒子と、助触媒成分である金属粒子とを金属酸化物等の基材上に担持した触媒を高温環境下に晒した場合は、貴金属粒子が基材表面を移動してシンタリングしてしまい、貴金属粒子が基材と複合酸化物を形成する等により、触媒活性が著しく低下していた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、すなわち、本発明の高耐熱性触媒は、同一の基材上に、貴金属と助触媒成分である金属化合物とを含有する複合微粒子が担持され、前記貴金属の一部又は全部が、金属化合物の一部又は全部が還元された金属の状態と接するか、あるいは、前記貴金属の一部又は全部が、金属化合物の酸化物の状

態で接するかの少なくともいずれかの状態であることを要旨とする。

【0008】

本発明の高耐熱性触媒の製造方法は、逆ミセル法を用いて調整したミセル内部に少なくとも一種以上の貴金属塩水溶液と、少なくとも一種以上の助触媒成分である金属塩水溶液とを同時に存在させるミセル溶液調整工程と、前記ミセル内部に、貴金属と助触媒成分である金属化合物との複合微粒子を形成する複合微粒子形成工程と、前記複合微粒子を基材上に担持する担持工程と、を含むことを要旨とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の高耐熱性触媒によれば、貴金属と助触媒成分である金属化合物とを含有した複合微粒子を基材上に担持することにより、貴金属の使用量を低減した場合にも、金属化合物の有する助触媒効果が発揮されるため、触媒活性を損なうことなく、触媒の低コスト化を実現することができる。

【0010】

本発明の高耐熱性触媒の製造方法によれば、逆ミセル法を用いて触媒のミセル内部に貴金属塩と金属塩とを同時に存在した状態として複合微粒子を形成することにより、金属化合物の有する助触媒効果が発揮され、触媒活性が高く低コストな高耐熱性触媒を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態に係る高耐熱性触媒及びその製造方法について、説明する。

【0012】

まず、本発明の実施の形態に係る高耐熱性触媒について説明する。

【0013】

高耐熱性触媒は、同一の基材上に、貴金属と助触媒成分である金属化合物とを含有する複合微粒子が担持されている。複合微粒子を分子レベルで見ると、貴金属の一部又は全部が、助触媒成分である遷移金属化合物の一部又は全部が還元された金属の状態で見ると、あるいは、貴金属の一部又は全部が、助触媒成分である希土類元素化合物又はZrなどを含む化合物の酸化物の状態で見ると、接している状態となっている。

【0014】

貴金属と遷移金属化合物との複合微粒子を形成することにより、貴金属と遷移金属化合物との間の分子間距離及び原子間距離が短くなり、貴金属と遷移金属化合物との接触面積が増大する結果、触媒活性を高めることができる。このため、排ガス浄化用触媒として車両等に搭載した際、反応ガスの酸素量と還元剤量とが等しい領域(ストイキ)で使った場合であっても、単独では触媒活性の低い遷移金属にまで反応ガスが到達し、反応活性が得やすい還元状態となる。この結果、貴金属単独で使った場合と比べて触媒活性を高めることができる。

【0015】

また、複合微粒子中の貴金属の一部又は全部が、遷移金属化合物の一部又は全部を還元した金属の状態で見ると、貴金属と遷移金属との間で電子移動が起こりやすい状態となること等に起因して、スピルオーバー効果が発揮され、貴金属の触媒活性を高めることができる。

【0016】

さらに、スピルオーバー効果は、貴金属と遷移金属とが、金属の状態で見ると、面積が大きい程その効果が発揮されるため、複合微粒子中の金属粒子と遷移金属粒子の粒径を小さくし、両者の接触面積を広げることが好ましい。

【0017】

また、複合微粒子中の貴金属の一部又は全部が、希土類元素化合物の酸化物の状態で見ると、酸素吸放出効果を促進し、また、Zrなどを含む化合物の酸化物の状態で見ると、耐熱性を向上させることができる。このため、複合微粒子中に希土類

元素化合物を含有した触媒を排ガス浄化用触媒として車両等に搭載した際、反応雰囲気は酸素と還元剤量の等しい領域（ストイキ）から、酸素量の多い領域（リーン）又は少ない領域（リッチ）に変動しても、酸素吸放出効果により、貴金属を触媒活性の高い還元された金属の状態に維持して、触媒活性を高めることができる。

【0018】

さらに、酸素吸放出効果により、貴金属の雰囲気変動によるシンタリングや基材である多孔質酸化物への固溶による失活をも抑制することができる。

【0019】

なお、酸素吸放出効果は、スピルオーバー効果と同様に、貴金属と金属酸化物との接触面積が大きい程その効果が発揮されるため、複合微粒子中の金属粒子と遷移金属粒子の粒径を小さくし、両者の接触面積を広げることが好ましい。

【0020】

上記触媒の助触媒成分である遷移金属化合物としては、単純酸化物、複合酸化物、金属（0価）又は合金を用いることができる。また、遷移金属元素としては、Fe、Co、Ni、Cu、Ti、Wの中から選択される少なくとも一種以上の金属を使用することが好ましく、製造する触媒の用途や種類に応じて、最適な金属を選択すると良い。なお、これらの金属は、基材となる酸化物と固溶し難いため、助触媒として貴金属の単位質量あたりの触媒活性を高めることが好ましい。

【0021】

また、助触媒成分として、Ce、La等の希土類元素の化合物又はZrなどの酸素吸放出効果のある元素を使用することが好ましい。

【0022】

貴金属としては、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Auの中から選択される少なくとも一種以上の金属とすることが好ましく、製造する触媒の用途や種類に応じて、最適な貴金属を選択することができる。また、選択する貴金属は1種類に限定されず、同一ミセル中に、例えば、Pt塩とRh塩とを混合した逆ミセル溶液を用いることにより、金属酸化物の表面又は内部にPt-Rhの複合微粒子、さらに、金属酸化物との複合微粒子を担持した触媒を製造することができる。例示した貴金属の中でも、特に触媒活性の高いPt、Pd、Rhなどを選択することが好ましい。

【0023】

さらに、複合微粒子を形成する各金属は、1種類に限定されるものではなく、同一ミセル中に、例えば、Co塩とNi塩とを混合した逆ミセル溶液を用いて、基材に、貴金属、Co酸化物及びNi酸化物との複合微粒子を担持した触媒を製造することもできる。

【0024】

基材としては、アルミナ、酸化セリウム、酸化チタン、ジルコニア及びシリカの中から選択される少なくとも一種以上から形成される多孔質酸化物から形成することが好ましい。

【0025】

次に、高耐熱性触媒の製造方法について説明する。

【0026】

高耐熱性触媒の製造方法の工程は、図1に示すように、ミセル溶液調整工程100後に、複合微粒子形成工程101と、担持工程102と、を有する。

【0027】

さらに詳細には、ミセル溶液調整工程100では、有機溶媒中に、界面活性剤と、貴金属塩水溶液及び助触媒成分である金属の金属塩水溶液とを混合し、有機溶媒中に、界面活性剤が集合して形成されたミセルを多数分散して、ミセル内部に貴金属塩と金属塩を含む水溶液を含有したエマルジョンを調整する。すると、図1に示すように、ミセル1が界面活性剤2から球状に形成され、ミセル1外部には油相3が形成され、ミセル1内部には水相4が形成される。ミセル1内部の水相4には、貴金属前駆体5である貴金属塩と助触媒成分となる金属前駆体6である遷移金属塩との各溶液が含まれ、直径数十nm程度の微細なミセル1内

部に、貴金属と助触媒成分の金属とが互いに分子レベルで均一に混合している。

【0028】

複合微粒子形成工程101は、ミセル1内部に、貴金属と助触媒成分である金属化合物との複合微粒子を形成する工程であり、具体的には、還元剤をエマルジョンに混合して、ミセル1内に含有された貴金属塩と遷移金属塩とを同時に還元する（還元工程）。すると、還元後のミセル7内部には、図1に示すように、貴金属8と金属化合物9との複合微粒子10が形成される。

【0029】

担持工程102では、基材上に複合微粒子を担持するものである。担持工程102は、ミセル内に含有する金属又は金属塩の種類や用途等に応じて、以下に示す第1から第3までの各方法を使用することができる。

【0030】

第1の方法は、金属アルコキシドの加水分解物により包接する方法であり、具体的には、多孔質酸化物の前駆体となる金属アルコキシドまたは金属アルコキシドの加水分解物により得られた混合物を焼成した後、多孔質酸化物の表面又は内部に貴金属及び金属化合物を担持するものである。金属アルコキシド又は金属アルコキシドの加水分解物を混合すると、複合微粒子を含むミセル中に金属アルコキシド又は金属アルコキシドの加水分解物が入り込み、微細なミセル内で混合される。混合物の溶媒を適宜除去して得られる粉末を焼成することにより、金属酸化物から形成される基材の表面又は内部に数nm～数十nmの複合微粒子として貴金属及び金属が担持された高耐熱性の触媒粉末を得ることができる。

【0031】

第2の方法は、基材塩を沈殿剤で不溶化させる方法であり、具体的には、多孔質酸化物の前駆体塩水溶液と多孔質酸化物の前駆体塩を水酸化物として沈殿又は不溶化させて沈殿剤又は不溶化剤を混合し、その後、焼成して、多孔質酸化物の表面又は内部に貴金属及び金属化合物を担持する方法である。

【0032】

第3の方法は、基材粉末上に含浸担持させる方法であり、具体的には、多孔質酸化物粉末を混合溶液中に分散した後焼成し、多孔質酸化物の表面又は細孔内に貴金属及び金属化合物を担持する方法である。

【0033】

前述した3種類の担持方法の中でも、金属アルコキシド加水分解物により包接する第1の方法を使用することが最も好ましく、また、第2の方法である基材塩を沈殿剤で不溶化させる方法を使用しても良い。この理由について詳細な原因の検討をしたが、第1の方法では、多孔質酸化物前駆体のアルコキシドがミセル内に進入した時点で速やかに加水分解により不溶化するため、貴金属及び金属化合物の複合微粒子を取り囲んだ状態で不溶化される。このため、高温条件下においても貴金属の移動によるシンタリングなどを防止することができる。

【0034】

上記高耐熱性触媒の製造方法においては、複合微粒子形成工程（還元工程）101の前に、分子レベルでの均一混合が可能な水溶性塩の状態として、貴金属の前駆体（貴金属イオン）と、助触媒成分である金属の前駆体（金属イオン）と、を混合して直径数nmから数十nm程度の複合微粒子を形成している。その後、ミセル内の貴金属と助触媒成分である金属を同時に還元すると、いずれの金属も凝集することなく、貴金属と金属化合物の少なくとも一部がメタル化した複合微粒子を形成することができる。この結果、貴金属粒子と助触媒成分である金属粒子との粒径が小さく微粒子化できるため、貴金属と金属との接触面積が増大し、助触媒成分の触媒活性を高めることができる。

【0035】

なお、ミセル内部の助触媒成分である金属化合物は、その元素又は使用条件により、触媒活性が高まる状態が異なる。望ましい金属化合物の状態とするために、例えば、還元剤の種類や反応温度、反応時間、攪拌強度又は攪拌方法等を変更しても良い。

【0036】

次に、高耐熱性触媒の製造方法で使用する材料を説明する。

【0037】

貴金属塩としては、ジニトロジアンミンPt(II)硝酸酸性水溶液、ヘキサクロロPt(IV)酸溶液、ヘキサアンミンPt(IV)テトラクロライド溶液、塩化Pd水溶液、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンPdジクロライド溶液、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液、塩化ルテニウム溶液、硝酸ルテニウム溶液、ヘキサクロロイリジウム酸水溶液等を使用することができる。

【0038】

逆ミセル溶液の油相としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、ヘプタノール、オクタノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソオクタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの油相として異なる溶液を用いて調整しても良い。

【0039】

逆ミセル溶液の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ラウリン酸マグネシウム、カプリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ナトリウムフェニルステアレート、アルミニウムジカプリレート、テトライソアミルアンモニウムチオシアネート、*n*-オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウム蟻酸塩、*n*-アミルトリ*n*-ブチルアンモニウムヨウ化物、ナトリウムビス(2-エチルヘキシル)琥珀酸塩、ナトリウムジノニルナフタレンスルホネート、カルシウムセチルサルフェート、ドデシルアミノオレイン酸塩、ドデシルアミンプロピオン酸塩、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、(2-オクチルオキシ-1-オクチルオキシメチル)ポリオキシエチレンエチルエーテル等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの界面活性剤を異なる溶液を用いて調整しても良い。

【0040】

還元剤としては、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、エチレン、ビタミンB等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良い。

【0041】

沈殿剤としては、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の貴金属及び金属の水酸化物が得られるものを使用することができる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例を用いて具体的に図2から図4を参照して説明する。

【0043】

実施例1

実施例1は、図2に示すアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接による共還元を使用して触媒粉末を作製した。

【0044】

界面活性剤であるポリエチレングリコール(5)モノ-4-ノニルフェニルエーテル66gに、溶媒としてシクロヘキサン1000mlを加え、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整

した後、攪拌した。一方、純水7.73mlに、貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液（Pt濃度8.46wt%）0.37gと、助触媒成分の遷移金属として硝酸コバルト6水和物粉末0.26gと、を加えて混合した後、攪拌した。その後、調整した界面活性剤を含む溶液に、貴金属及び遷移金属を含む溶液を加えて約2時間攪拌した後、PtとCoのイオンを含むPt-Co逆ミセル溶液とした（工程10）。

【0045】

次に、Pt-Co逆ミセル溶液にPt及びCoの還元剤として水素化ホウ素ナトリウム0.12gを加えた後、2時間攪拌し、Pt-Coがメタル化した複合微粒子の分散液を得た（工程11）。

【0046】

さらに、基材となる金属前駆体としてアルミニウムイソプロポキシド4.0gにシクロヘキサン20mlを加えた混合溶液を調整し、調整した混合溶液をPt-Coがメタル化した複合微粒子の分散液に滴下し、約2時間攪拌した。攪拌後、ミセル中でPt-Co超微粒子を水酸化Alにより包接した（工程12）。

【0047】

ミセル中でPt-Co超微粒子を水酸化Alにより包接して調整した混合溶液にメタノールを120ml加えてミセルを崩壊した後、約2時間攪拌して濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールで洗浄し、余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥した後（工程13）、400℃の空気気流中で焼成を行い（工程14）、 Al_2O_3 1gに対しPtが3wt%、Coが5wt%担持された触媒粉末を得た。

【0048】

次に、上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50g、ペーマイト5g、157gの10%硝酸含有水溶液をアルミナ製磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して触媒スラリーを得た。更に、触媒スラリーをコージェライト製のハニカム担体（900セル/2.5ミル、0.06L）に投入し、空気流にて余剰スラリーを除去した後、120℃にて乾燥し、その後、400℃、空気気流中で焼成して触媒コーティングを行い、実施例1の触媒を得た。

【0049】

実施例2

実施例1の工程11の水素化ホウ素ナトリウムに変えてヒドラジンを0.16g加えた以外は実施例1と同様の方法を用いて、実施例2の触媒粉末を作製した。得られた触媒粉末500gを使用して、実施例1の方法と同様にハニカム担体上にコートし、実施例2の触媒を得た。

【0050】

実施例3

実施例3は、図3に示す硝酸Al包接による共還元を使用して触媒粉末を作製した。

【0051】

実施例1の工程10の金属として硝酸ニッケル6水和物粉末を使用し、工程11までは実施例1と同様の方法を用いた。ここで、金属前駆体として7.36gの硝酸Alに純水2mlを加えた硝酸Al溶液を、ポリエチレングリコール（5）モノ-4-ノニルフェニルエーテル14.9gに、シクロヘキサン225.7mlを加えた溶液に加えて混合し、約2時間攪拌してミセル中に硝酸Alを含む逆ミセル溶液を調整した。

【0052】

調整したPt-Ni複合微粒子分散液に、調整した硝酸Alを含む逆ミセル溶液を加えて混合し、約2時間攪拌し、Pt-Ni複合微粒子と硝酸Alとをミセル中で混合した分散液を得た（工程15）。

【0053】

この溶液に25%アンモニア水を70.5g滴下し、硝酸Alを水酸化Alとして不溶化し、更に約2時間攪拌した（工程16）。

【0054】

調整した混合溶液にメタノールを122.6ml加えてミセルを崩壊させ、約2時間攪拌した後濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。さらに、この沈殿物を100℃で12時間乾燥し（工程17）、その後、400℃の

空気気流中で焼成を行い（工程18）、1gの Al_2O_3 に対しPtが3wt%、Niが5wt%担持された触媒粉末を得た。

【0055】

得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法を用いて、ハニカム担体上に担持して、実施例3の触媒を得た。

【0056】

実施例4

実施例4は、 Al_2O_3 に含浸する方法を用いて触媒粉末を作製した。

【0057】

実施例1の工程10と工程11との同様の方法を使用して、Pt-Coがメタル化した複合微粒子の分散液を得た。

【0058】

また、基材となる金属酸化物として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1gをシクロヘキサン20ml中に分散させた混合溶液を、Pt-Coがメタル化した複合微粒子の分散液に滴下し、 Al_2O_3 表面にミセルを吸着担持させた後、更に2時間攪拌した。

【0059】

調整した混合溶液にメタノールを122.6ml加えてミセルを崩壊させ、約2時間攪拌した後濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥し、その後、400℃の空気気流中で焼成を行い、1gの Al_2O_3 に対しPtが3wt%、Coが5wt%担持された触媒粉末を得た。

【0060】

上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法を用いてハニカム担体上にコートし、実施例4の触媒を得た。

【0061】

実施例5

実施例5は、図3に示す硝酸Al包接による共還元を使用して、Ceを後添加して触媒粉末を作製した。

【0062】

界面活性剤であるポリエチレングリコール（5）モノー4ーノニルフェニルエーテル66gに、溶媒としてシクロヘキサン1000mlを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整した後、攪拌した。一方、純水7.64mlに、貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液（Pt濃度8.46wt%）0.44gと、助触媒成分の遷移金属として硝酸鉄9水和物粉末0.46gと、を加えて混合した後、攪拌した。その後、調整した界面活性剤を含む溶液に、貴金属及び遷移金属を含む溶液を加えて約2時間攪拌した後、PtとFeのイオンを含むPt-Fe逆ミセル溶液とした。

【0063】

次に、Pt-Fe逆ミセル溶液にPt、Feの還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを0.12g加え、さらに2時間攪拌してPt-Feがメタル化した複合微粒子の分散液を得た。

【0064】

次に、硝酸アルミニウム9水和物7.36g、硝酸セリウム6水和物1.05g及び純水5.4mlを混合した溶液をポリエチレングリコール（5）モノー4ーノニルフェニルエーテル15.7gに、シクロヘキサン237.1mlを加えた溶液に加えて混合し、約2時間攪拌した。

【0065】

調整したPt-Fe複合微粒子分散液に、調整した硝酸Alと硝酸Ceを含む逆ミセル溶液を加えて混合し、約2時間攪拌した後、Pt-Fe複合微粒子と硝酸Al及び硝酸Ceがミセル中で混合した分散液を得た。この溶液に25%アンモニア水を71g滴下し、硝酸Al及び硝酸Ceを不溶化し、更に約2時間攪拌した。

【0066】

調整した混合溶液にメタノール122.6mlを加えてミセルを崩壊した後、約2時間攪拌し、濾過後に溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤

を除去した。沈殿物を100℃で12時間乾燥し、その後、400℃の空気気流中にて焼成し、触媒粉末を得た。

【0067】

上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法によりハニカム担体上にコートし、実施例5の触媒を得た。

【0068】

実施例6

実施例6は、図2に示すアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接により、Pt-Co-Ce共還元して、触媒粉末を作製した。

【0069】

界面活性剤であるポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテル66gに、溶媒としてシクロヘキサン1000mlを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。一方、純水7.56mlに、貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液(Pt濃度8.46wt%) 0.37gと、助触媒成分である遷移金属として硝酸コバルト6水和物粉末と硝酸セリウムとを加えて混合した後、攪拌した。その後、調整した界面活性剤を含む溶液に、貴金属と遷移金属とを含む溶液を加えて約2時間攪拌した後、Pt、Co及びCeの各イオンを含むPt-Co-Ce逆ミセル溶液を調整した。

【0070】

次に、Pt-Co-Ce逆ミセル溶液に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを0.12g加え、2時間攪拌してPt-Co-Ce複合微粒子の分散液を得た。

【0071】

一方、純水5.2mlに硝酸アルミニウム9水和物7.36gを混合した溶液を調整すると共に、シクロヘキサン226mlにポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテル15.7gを加えた溶液を調整し、その後、調整した各溶液を混合した後、約2時間攪拌した。

【0072】

調整したPt-Co-Ce複合微粒子分散液に、硝酸Alを含む逆ミセル溶液を加えて混合した後、約2時間攪拌し、Pt-Co-Ce複合微粒子と硝酸Alがミセル中で混合した分散液を得た。この分散液に、25%アンモニア水を71g滴下し、硝酸Alを不溶化した後、更に約2時間攪拌した。

【0073】

さらに、ミセル中でPt-Co-Ce複合微粒子と不溶化した硝酸Alとを混合して調整し混合溶液に、メタノール122.6mlを加えてミセルを崩壊した後、約2時間攪拌し、濾過を行い溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥した後、400℃の空気気流中で焼成を行い、Pt-Co-Ce複合微粒子がAl₂O₃表面及び内部に担持された触媒粉末を得た。

【0074】

上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法によりハニカム担体上にコートし、実施例6の触媒を得た。

【0075】

実施例7

実施例7は、図2に示すアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接により、Pt-Rh-Co共還元して、触媒粉末を作製した。

【0076】

界面活性剤であるポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテル66gに、溶媒としてシクロヘキサン1000mlを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。一方、純水7.56mlに、貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液(Pt濃度8.46wt%) 0.37g及び硝酸ロジウム水溶液(Rh濃度5.83wt%) 0.103gの2種類と、助触媒成分である遷移金属として硝酸コバルト6水和物粉末0.26gを加えて混合した後、攪拌した。

【0077】

その後、調整した界面活性剤を含む溶液に、貴金属及び遷移金属を含む溶液を加えて約2時間攪拌した後、Pt、Rh、Coの各イオンを含むPt-Rh-Co逆ミセル溶液を調整した。

【0078】

次に、このPt-Rh-Co逆ミセル溶液に還元剤として水素化ホウ素ナトリウム0.12gを加え、さらに2時間攪拌してPt-Rh-Co複合微粒子の分散液を得た。

【0079】

さらに、純水5.2mlに硝酸アルミニウム9水和物7.36gを混合した溶液を調整すると共に、シクロヘキサン226.0mlにポリエチレングリコール(5)モノ-4-ノニルフェニルエーテル15.7gを加えた溶液を調整し、調整した各溶液を混合した後、約2時間攪拌した。

【0080】

調整したPt-Rh-Co複合微粒子分散液に、調整した硝酸Alを含む逆ミセル溶液を加えて混合した後、約2時間攪拌し、Pt-Rh-Co複合微粒子と硝酸Alがミセル中で混合した分散液を得た。この溶液に25%アンモニア水を71g滴下し、硝酸Alを不溶化し、約2時間攪拌した。

【0081】

さらに、ミセル中でPt-Rh-Co複合微粒子と不溶化した硝酸Alとを混合して調整した混合溶液に、メタノール122.6mlを加えてミセルを崩壊した後、約2時間攪拌し、濾過を行い溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥した後、400℃の空気気流中で焼成を行い、Pt-Rh-Co複合微粒子が Al_2O_3 表面及び内部に担持された触媒粉末を得た。

【0082】

上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法によりハニカム担体上にコートし、実施例7の触媒を得た。

【0083】

実施例8

実施例8は、実施例1と同様の方法を用いて触媒を作製し、実施例1の工程10において、硝酸コバルト6水和物に変えて硝酸鉄9水和物を Al_2O_3 への担持濃度が5wt%となるよう加えて、触媒粉末を得た。得られた触媒粉末50gを使用して、ハニカム担体上にコートし、実施例8の触媒を得た。

【0084】

実施例9

実施例9は、実施例1と同様の方法を用いて触媒を作製し、実施例1の工程10において、硝酸コバルト6水和物に変えて硝酸ニッケル6水和物を Al_2O_3 への担持濃度が5wt%となるよう加えて、触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、ハニカム担体上にコートし、実施例9の触媒を得た。

【0085】

実施例10

実施例10は、実施例1と同様の方法を用いて触媒を作製し、実施例1の工程10において、ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液に変えて硝酸パラジウム水溶液を Al_2O_3 への担持濃度が3wt%となるよう加えると共に、硝酸コバルト6水和物に変えて硝酸酸化ランタン6水和物を Al_2O_3 への担持濃度が5wt%になるよう変えて、触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、ハニカム担体上にコートし、実施例10の触媒を得た。

【0086】

実施例11

実施例11は、実施例1と同様の方法を用いて触媒を作製し、実施例1の工程10において、ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液に変えて硝酸ロジウム水溶液を Al_2O_3 への担持濃度が3wt%となるよう加えると共に、硝酸コバルト6水和物に変えて硝酸酸化ジルコニウム(IV)水和物を Al_2O_3 への担持濃度が5wt%になるよう変えて、触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、ハニカム担体上にコートし、実施例11の触媒を得た。

【0087】

実施例12

実施例12は、実施例1と同様の方法を用いて触媒を作製し、実施例1の工程10において、ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液を Al_2O_3 への担持濃度が0.5wt%となるよう加えて、触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、ハニカム担体上にコートし、実施例12の触媒を得た。

【0088】

比較例1

比較例1は、実施例1と同様の方法を用いて、助触媒成分を加えず貴金属のみとした触媒を作製した。

【0089】

界面活性剤であるポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテル66gに溶媒としてシクロヘキサン1000mlを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。一方、純水7.7mlに、貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液 (Pt濃度8.46wt%) 0.37gを加えて混合した後、攪拌した。その後、調整した界面活性剤を含む溶液に、貴金属を含む溶液を加えて約2時間攪拌した後、Ptイオンを含むPt逆ミセル溶液を調整した。

【0090】

次に、Pt逆ミセル溶液にPtの還元剤として水素化ホウ素ナトリウム0.024gを加え、さらに2時間攪拌してPtがメタル化した微粒子の分散液を得た。

【0091】

さらに、基材となる金属の前駆体としてアルミニウムイソプロポキシド4.0gにシクロヘキサン20mlを加えた混合溶液を調整し、調整した混合溶液をPtがメタル化した複合微粒子の分散液に滴下し、約2時間攪拌を行った。攪拌後、ミセル中でPt微粒子を水酸化Alにより包接した。

【0092】

ミセル中でPt微粒子を水酸化Alにより包接した混合溶液にメタノールを100ml加えてミセルを崩壊した後、約2時間攪拌して濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した。この沈殿物を100℃で12時間乾燥し、その後、400℃の空気気流中で焼成を行い、 Al_2O_3 1gに対しPtが3wt%担持された触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様にハニカム担体上にコートし、比較例1の触媒を得た。

【0093】

比較例2

比較例2は、図4に示すアルミニウムイソプロポキシド (Al-isoP) 包接による共還元を使用して、貴金属Ptを還元した後に助触媒成分であるCoを還元する別還元により触媒を作製した。

【0094】

図4に示すように、まず、界面活性剤であるポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテルに溶媒としてシクロヘキサンを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。この溶液に貴金属としてジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液 (Pt濃度8.46wt%) と、還元剤であるヒドラジンとを加えて混合した後、約2時間攪拌し、Ptメタルを含む逆ミセル溶液を調整した (工程19)。

【0095】

次に、工程19と同様に、ポリエチレングリコール (5) モノ-4-ノニルフェニルエーテルにシクロヘキサンを加えて、0.15mol%/Lの界面活性剤を含む溶液を調整し、これを攪拌した。この溶液に金属として硝酸セリウム及び水素化ホウ素ナトリウムを加えて混合、約2時間攪拌し、水酸化セリウムを含む逆ミセル溶液を調整した (工程20)。

【0096】

次に、工程19と工程20で調整した各逆ミセル溶液を、アルミニウムイソプロポキシドを

含むシクロヘキサン混合溶液中に滴下し、PtとCoを水酸化Alで包接し、約2時間攪拌を行った(工程21)。

【0097】

工程21で調整した混合溶液にメタノール100mlを加えてミセルを崩壊させ、約2時間攪拌した後濾過を行い、溶媒と分離した。得られた沈殿物をアルコールにより洗浄し余分な界面活性剤を除去した(工程22)。この沈殿物を100℃で12時間乾燥し(工程23)、その後、400℃の空気気流中で焼成し(工程24)、1gの Al_2O_3 に対しPtが3wt%、Ceが5wt%担持された触媒粉末を得た。上記の操作を繰り返し得られた触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様にハニカム担体上にコートし、比較例2の触媒を得た。

【0098】

比較例3

比較例3は、 Al_2O_3 に含浸する方法を用いて、Coの含浸後にPtを含浸して触媒粉末を作製した。

【0099】

純水1.2mlに硝酸コバルト6水和物0.26gを溶解した硝酸コバルト水溶液中に、1gの $\gamma-Al_2O_3$ を分散して約1時間攪拌した。その後、150℃の温度で12時間乾燥させて純水を除去した後、更に400℃空気気流中で1時間焼成を行い、Coが5%担持された Al_2O_3 粉末を得た。

【0100】

次に、Coを5%担持した Al_2O_3 粉末を、純水7.7mlにジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液(Pt濃度8.46wt%) 0.37gを加えて攪拌した溶液中に分散し、約1時間攪拌した後、150℃で12時間乾燥し、空気気流中400℃で1時間焼成して、Pt3wt%、Coを5wt%担持した Al_2O_3 粉末を得た。

【0101】

得られたPt及びCoが担持された Al_2O_3 触媒粉末50gを使用して、実施例1と同様の方法によりハニカム担体上にコートし、比較例3の触媒を得た。

【0102】

上記方法から得られた実施例1～12及び比較例1～3の各触媒について、以下に示す触媒耐久試験を行い、その後、触媒性能の評価した。

【0103】

触媒耐久試験は、日産自動車(株)社製のV型6気筒エンジンを使用して、無鉛ガソリンを燃料とした。耐久試験にはテストピース用にハニカム担体への排ガス流量を調節可能な治具を用い、排ガス浄化触媒として、実施例1～12及び比較例1～3の各触媒を用いて、触媒の入口温度を700℃となるよう触媒位置を調節し、50時間エンジンを稼働した。その後、耐久後の触媒を切断し、触媒容量40ccとして、触媒の性能評価を行った。なお、触媒の性能評価の条件として、酸素量と還元剤量とが等しいストイキの組成とし、表1に示す成分を有する反応ガスを使用した。

【表1】

反応ガス成分	
組成	濃度
NO	1000ppm
CO	0.60%
H ₂	0.20%
O ₂	0.60%
CO ₂	13.90%
C ₃ H ₆	1665ppm
H ₂ O	10
N ₂	残部

【0104】

また、性能評価を行う際の反応ガス流量を40L/分とし、反応ガス温度350℃とし、触媒容量40ccの各触媒の性能評価を行った。このうち触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度とが安定した時点でその比からNO_x浄化率(%)を算出し、その評価結果を表2に示した。

【表2】

	貴金属		金属元素(助触媒成分)		還元剤	後工程で添加する金属元素		多孔質酸化物前駆体		金属(基材)の不溶化剤	ハニカムへのコート量(g/L)	700℃×30Hr耐久後 η NO _x @350℃
	種類	担持濃度[%]	種類	担持濃度[%]		種類	担持濃度[%]	種類	前駆体			
実施例	1	Pt	3.00	Co	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	54
	2	Pt	3.00	Co	5.0	N ₂ H ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	56
	3	Pt	3.00	Ni	5.0	NaBH ₄	-	Al	硝酸Al	アモニア水	100	52
	4	Pt	3.00	Co	5.0	NaBH ₄	-	Al	無(Al ₂ O ₃ に含浸)	-	100	52
	5	Pt	3.00	Fe	5.0	NaBH ₄	Ce	Al	硝酸Al	アモニア水	100	51
	6	Pt	3.00	Co	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	51
	7	Pt	3.00	Zr	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	58
	8	Pt	3.00	Fe	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	51
	9	Pt	3.00	Ni	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	51
	10	Pd	3.00	La	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	50
	11	Rh	3.00	Zr	3.5	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	50
	12	Pt	0.50	Co	5.0	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	49
比較例	1	Pt	3.00	-	-	NaBH ₄	-	Al	Alイソプロポキシド	-	100	48
	2	Pt	3.00	-	-	N ₂ H ₄	Ce	Al	無(Al ₂ O ₃ に含浸)	-	100	49
	3	Pt	3.00	-	-	-	Co(含浸)	Al	無(Al ₂ O ₃ に含浸)	-	100	50

【0105】

表2に示すように、Alイソプロポキシド包接によりPt-Rh-Co共還元して、触媒粉末を製造した実施例7のNO_x浄化率が、58%と最も高い値を示しており、Rhを触媒中に添加することで、Pt単独で調整した場合よりもさらに触媒活性の高い触媒が得られた。また比較例1は、Ptのみ担持しており、NO_x浄化率が48%程度であったが、比較例1と同様の方法を用いて製造した実施例1の触媒は、Ptの他に助触媒成分としてミセル内にCoを添加することで、NO_x浄化率が54%に上昇し、比較例1と比べて触媒活性が高まることが判明した。さらに、実施例12では、Ptの担持濃度を0.50%としてPtの使用量を減らしたが、Coの担持濃度を5.0%として基材上に助触媒成分を担持したため、49%のNO_x浄化率を得ることができた。この結果、貴金属の担持濃度を減らし、貴金属の使用量を低減した場合においても、基材上に助触媒成分を担持することにより、触媒活性が高まることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】本発明の実施の形態に係る、共還元により高耐熱性触媒を製造する方法を説明する概略的な工程図である。

【図2】アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接による共還元を使用して、高耐熱性触媒を製造する方法を示す工程図である。

【図3】硝酸Al包接による共還元を使用して、高耐熱性触媒を製造する方法を示す工程図である。

【図4】比較例2のアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接による共還元を使用して、触媒を製造する方法を示す工程図である。

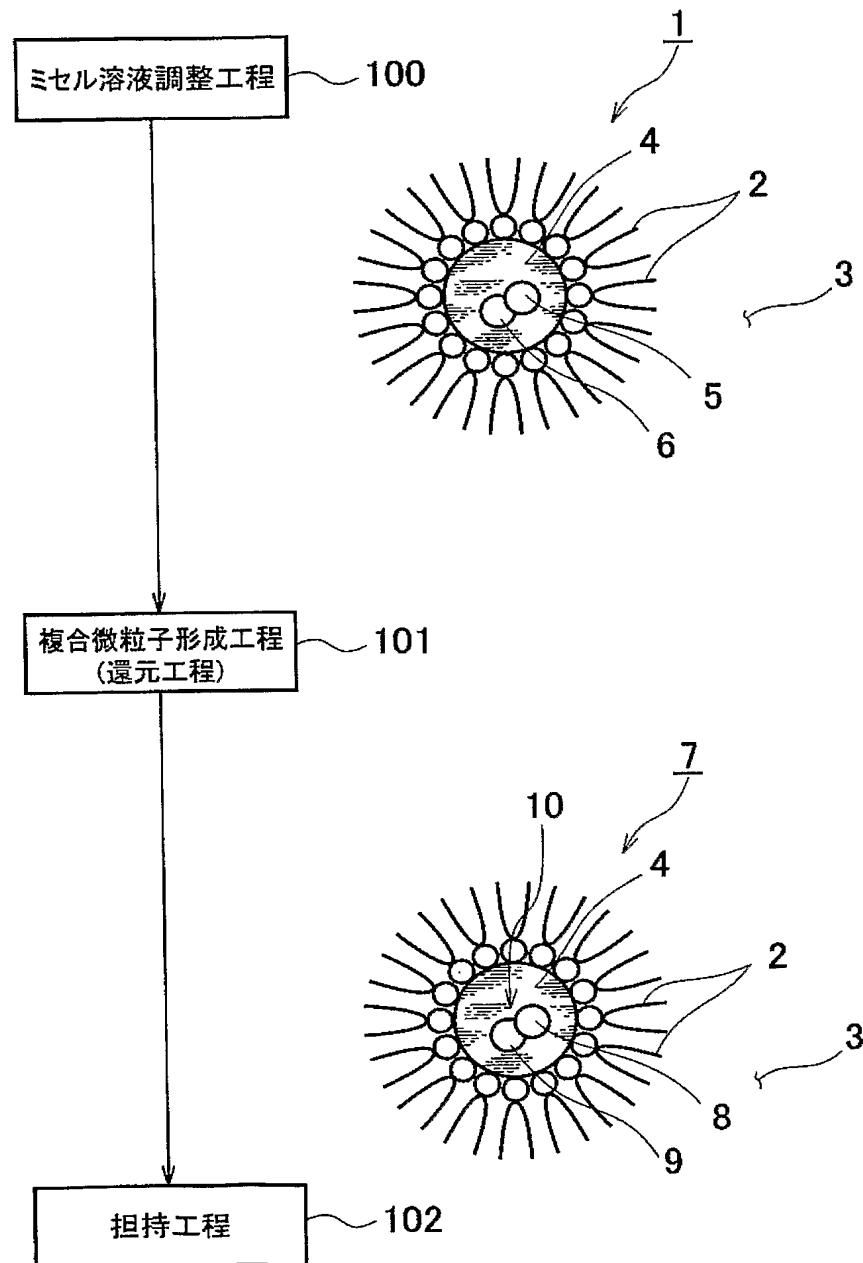
【符号の説明】

【0107】

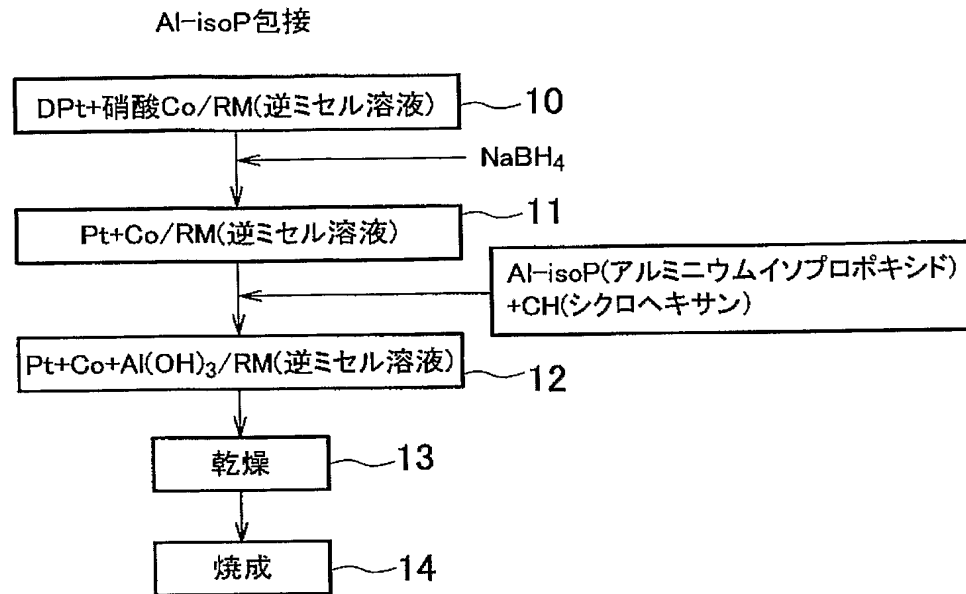
- 1…ミセル,
- 2…界面活性剤,
- 3…油相,
- 4…水相,
- 5…貴金属前駆体,
- 6…助触媒成分の金属前駆体,
- 7…ミセル,
- 8…貴金属,
- 9…金属化合物,
- 10…複合微粒子,

【書類名】 図面

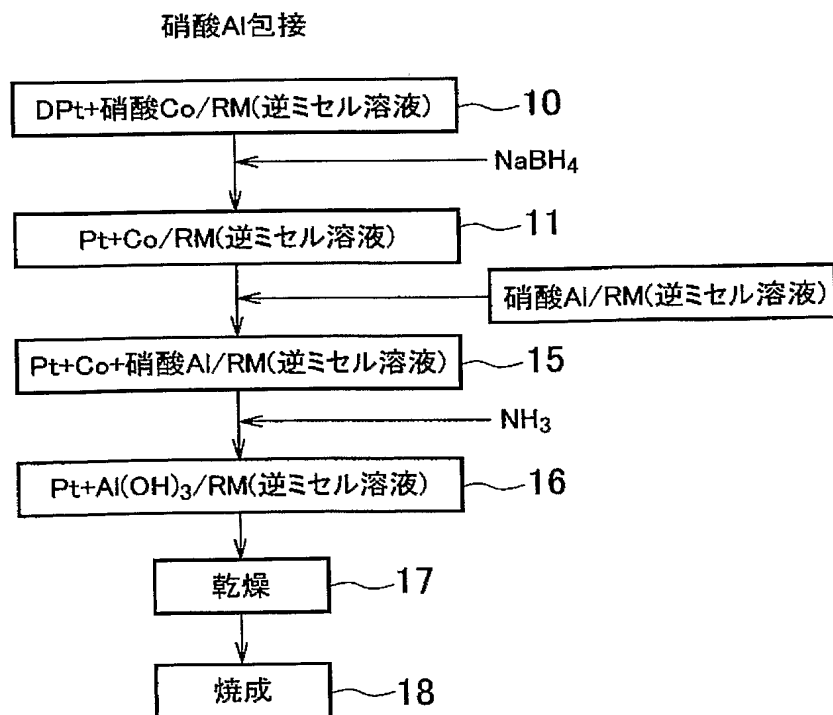
【図 1】



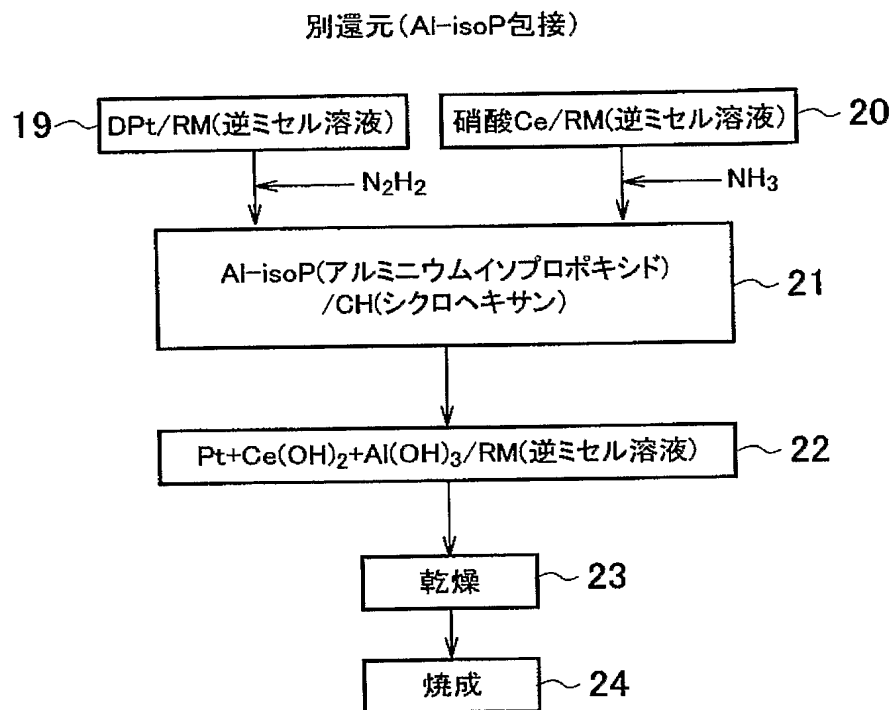
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属の使用量を低減して低コスト化を図ると共に、触媒活性を高めた高耐熱性触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 同一の基材上に、貴金属8と助触媒成分である金属化合物9とを含有する複合微粒子10が担持され、貴金属8の一部又は全部が、金属化合物9の一部又は全部が還元された金属の状態で接するか、あるいは、貴金属8の一部又は全部が、金属化合物9の酸化物の状態で接するかの少なくともいずれかの状態であることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 3 1 0 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社